

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: **79100447.6**


 Anmeldetag: **15.02.79**


 Int. Cl.²: **G 03 F 7/10**
G 03 C 1/68
//G03F3/10, G03F7/12,
G03C1/733, G03C7/02


 Priorität: **24.02.78 DE 2807933**


 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.09.79 Patentblatt 79/18


 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT NL SE


 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
KALLE, Patentabteilung Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1(DE)


 Erfinder: **Klüpfel, Kurt, Dr.**
Dreispißstrasse 1a
D-6200 Wiesbaden-Sonnenberg(DE)

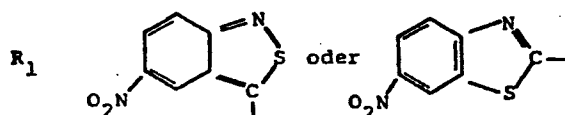
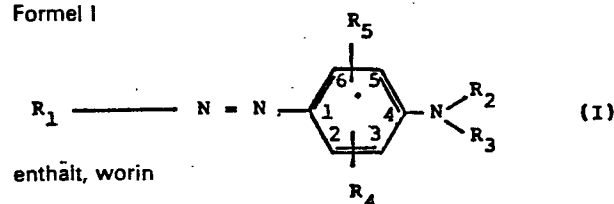

 Erfinder: **Sprengel, Heide**
Elsa Brandströmstrasse 10
D-6200 Wiesbaden 1(DE)


 Erfinder: **Deucker, Walter, Dr.**
Am Rehsteig 4
D-6232 Bad Soden 2(DE)


 Erfinder: **Vollmann, Hansjörg W., Dr.**
Am Dachsbau 11
D-6232 Bad Soden-Neuenhain(DE)


Photopolymerisierbares Gemisch, das einen Monoazofarbstoff enthält.


 Es wird ein photopolymerisierbares Gemisch aus Bindemittel, polymerisierbaren Verbindungen und Photoinitiatoren beschrieben, das zusätzlich einen Monoazofarbstoff der Formel I



R₂ und R₃ gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkylreste und
R₄ und R₅ Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen

bedeuten. Wenn das Gemisch in Form eines photopolymerisierbaren Kopiermaterials belichtet wird, bleicht seine Farbe aus, doch bildet sich der Farbton nach einigen Stunden zurück.

EP 0 003 804 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 1 - Wiesbaden-Biebrich, 2. Februar 1979
WLK-Dr.N.-ur

Photopolymerisierbares Gemisch, das einen Monoazofarbstoff enthält

Die Erfindung betrifft ein photopolymerisierbares Gemisch, das polymerisierbare äthylenisch ungesättigte Verbindungen, polymere Bindemittel und Photoinitiatoren enthält.

- 5 Gemische dieser Art, die zur Herstellung von Druckplatten, Ätz- und Galvanoreserven und Reliefbildern dienen, sind bekannt, z. B. aus den DE-PS 1 171 267, 2 027 467 und 2 039 861, der DE-AS 15 22 515 und der DE-OS 20 64 079.
- 10 Derartige Gemische oder Kopiermaterialien enthalten normalerweise Farbstoffe oder Pigmente in der photopolymerisierbaren Schicht, um verschiedene Schichttypen zu kennzeichnen und um das Reliefbild nach dem Entwickeln besser sichtbar zu machen. Diese farbigen Zusätze sollen naturgemäß möglichst lichtecht
- 15 sein, da die nach dem Entwickeln verbleibende Bildschablone, die aus den lichtgehärteten Schichtteilen besteht, gut sichtbar sein soll.
- 20 Es ist auch, z. B. aus der DE-OS 23 31 377, bekannt, lichtempfindlichen Kopierschichten, die lichtempfindliche Diazoverbindungen enthalten, eine Kombination eines bestimmten Farbstoffs mit einer bei Belichtung eine Säure bildenden Verbindung zuzusetzen, um unmittelbar nach der Belichtung bereits das Bild in der Schicht erkennen zu können. Bei
- 25 diesen Kombinationen sind, ebenso wie bei Verwendung vieler bekannter Farbstoffe, die bei Belichtung ausbleichen, die belichteten Schichtstellen nur schwach gefärbt. Bei negativ arbeitenden, d. h. lichthärtbaren Schichten führt das dazu, daß die entwickelte Bildschablone nur einen geringen visuellen
- 30 Kontrast zur Trägeroberfläche zeigt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

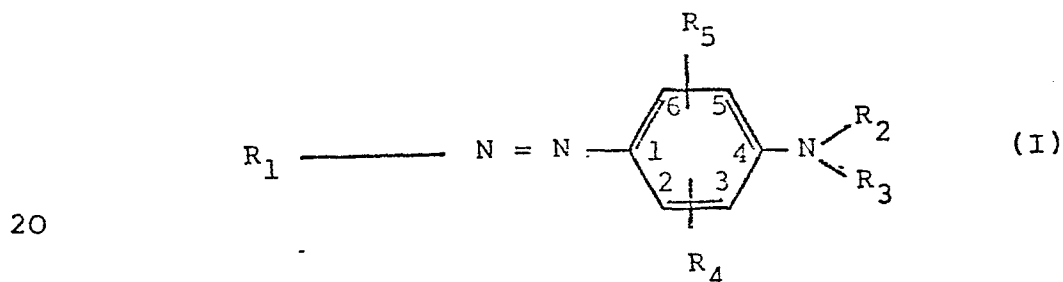
Hoe 78/K 005

- 2 -

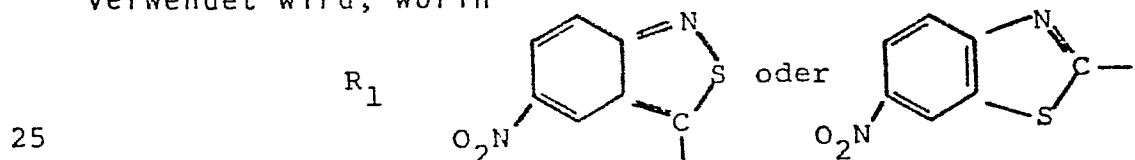
Aufgabe der Erfindung war es, ein photopolymerisierbares
Gemisch bereitzustellen, das in einer Weise angefärbt ist,
daß eine damit hergestellte Kopierschicht vor dem Belichten
intensiv gefärbt ist und sowohl nach dem Belichten als auch
5 nach dem Entwickeln ein kontrastreiches Bild erkennen läßt.

Die Erfindung geht aus von einem photopolymerisierbaren
Gemisch, das eine zur Additionspolymerisation befähigte
Verbindung mit mindestens zwei entständigen äthylenisch
10 ungesättigten Gruppen und einem Siedepunkt oberhalb 100° C,
ein polymeres Bindemittel, einen Photoinitiator und einen
Farbstoff enthält.

Die vorstehende Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Farb-
15 stoff ein Monoazofarbstoff der Formel I



verwendet wird, worin



R₂ und R₃ gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder
Alkenylreste und

30 R₄ und R₅ Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl-
oder Alkoxygruppen

bedeuten.

H O C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 3 -

Die Reste R_2 und R_3 sind bevorzugt unsubstituiert oder durch Hydroxy-, Alkoxy-, Cyano-, Acyloxy-, Alkoxycarbonyl-, Alkylaminocarbonyloxygruppen oder Halogenatome substituiert.

- 5 Die unsubstituierten Alkyl- bzw. Alkenylreste R_2 und R_3 haben im allgemeinen 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 5 C-Atome. Die Alkylgruppen der Substituenten haben im allgemeinen 1 bis 3, vorzugsweise 1 C-Atom.
- 10 Wenn die Kernsubstituenten R_4 und R_5 Alkyl- oder Alkoxygruppen sind, haben sie vorzugsweise 1 bis 3 C-Atome. Bevorzugt ist mindestens einer der Reste R_4 und R_5 ein Wasserstoffatom.
- 15 Als Halogenatome für die Substituenten in R_2 und R_3 und für die Reste R_4 und R_5 werden Chlor und Brom bevorzugt.

Die in dem erfindungsgemäßen Gemisch verwendeten Farbstoffe sind an sich bekannt und in der DE-PS 1 544 375 und der

- 20 DE-OS 25 24 481 beschrieben.

- Die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Gemische zeigen, wenn sie als feste photopolymerisierbare Schicht einer Bildbelichtung unterworfen werden, an den belichteten Stellen
- 25 eine deutlich sichtbare Entfärbung, so daß das aufgezeichnete Bild deutlich erkennbar ist. Dabei werden bis zu 50 % der ursprünglichen Extinktion ausgebleicht. Läßt man die belichteten Materialien insbesondere unter Zutritt von Luftsauerstoff liegen, so wird allmählich die ursprüngliche Farbdichte
- 30 regeneriert. Nach 60 Minuten werden bis zu 90 % der ursprünglichen Extinktion erreicht.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 4 -

Dieses überraschende Verhalten der Farbstoffe ist an die Kombination mit den übrigen Bestandteilen des photopolymerisierbaren Gemischs geknüpft. Die Farbstoffe selbst zeigen in fester Form oder in Lösung kein Ausbleichen und
5 demnach keine Farbdichter generation.

Durch die Erfindung wird erreicht, daß die Bildbelichtung der photopolymerisierbaren Schichten unmittelbar erkennbar ist, und daß man nach dem Entwickeln, d. h. dem Auswaschen
10 der unbelichteten Schichtbereiche, nach kurzer Lagerung wieder eine kontrastreich gefärbte Bildschablone erhält.

Das erfindungsgemäße lichtempfindliche Gemisch kann in bekannter Weise als Lösung oder Dispersion in den Handel
15 gebracht werden, die vom Verbraucher insbesondere zur Herstellung von Ätzenschutzschichten verwendet wird. Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet sind Trockenresistfilme, die aus einer auf einem Zwischenträger befindlichen trockenen thermoplastischen Photoresistschicht bestehen, die vom
20 Verbraucher auf die zu ätzende oder bildmäßig zu galvanisierende Unterlage aufkaschiert, dann belichtet und nach dem Abziehen des Zwischenträgers, der zumeist aus einer Kunststoffolie besteht, entwickelt werden.

25 Das erfindungsgemäße Gemisch eignet sich besonders gut für diese Anwendungsform. Es kann aber auch in Form eines vorsensibilisierten Kopiermaterials auf einem geeigneten Träger, so z. B. auf Aluminium oder Zink, für die photo-
mechanische Herstellung von Offset- oder Hochdruckformen
30 fabrikmäßig hergestellt werden. Es ist ferner zur Herstellung von Reliefbildern, Siebdruckschablonen, Farbprüffolien und dgl. geeignet.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 5 -

Das erfindungsgemäße Gemisch besteht im wesentlichen aus Monomeren, Photoinitiatoren, Bindemitteln und den beschriebenen Farbstoffen; es kann jedoch noch eine Reihe weiterer Zusätze enthalten, z. B.

- 5 Stabilisatoren bzw. Inhibitoren zur Verminderung
 der thermischen Polymerisation der Kopierschicht,
 Wasserstoffdonatoren,
 Weichmacher,
 sensitometrische Regler und
10 ungefärbte Pigmente.

- Als Photoinitiatoren eignen sich eine Vielzahl von Substanzen, beispielsweise Benzoin, Benzoinäther, Mehrkern-
chinone, z. B. 2-Äthyl-anthrachinon; Acridinderivate,
15 z. B. 9-Phenyl-acridin, 9-p-Methoxyphenyl-acridin,
 9-Acetyl-amino-acridin, Benz(a)acridin; Phenazinderivate,
 z. B. 9,10-Dimethyl-benz(a)phenazin, 9-Methyl-benz(a)-
 phenazin, 10-Methoxy-benz(a)phenazin; Chinoxalinderivate,
 z. B. 6,4',4"-Trimethoxy-2,3-diphenyl-chinoxalin,
20 4',4"-Dimethoxy-2,3-diphenyl-5-aza-chinoxalin; Chinazolin-
 derivate; synergistische Mischungen verschiedener Ketone;
 Farbstoff/Redoxsysteme; Thiopyryliumsalze und dgl. mehr.

- Für die Zwecke der Erfindung geeignete photopolymerisier-
25 bare Monomere sind bekannt und z. B. in den USA-Patent-
 schriften 2 760 863 und 3 060 023 beschrieben.

- Bevorzugte Beispiele sind Acryl- und Methacrylsäureester,
wie Diglycerindiacrylat, Polyäthylenglykoldimethacrylat,
30 Acrylate und Methacrylate von Trimethyloläthan, Trimethylol-

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 6 -

propan und Pentaerythrit und von mehrwertigen alicyclischen Alkoholen. Besonders vorteilhaft werden Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten mit Partialestern mehrwertiger Alkohole eingesetzt. Derartige Monomere sind in den DE-OS 2 064 079
5 und DE-OS 23 61 041 beschrieben. Generell werden die Methacrylate gegenüber den Acrylaten bevorzugt.

Als Wasserstoffdonatoren werden in der Hauptsache aliphatische Polyäther verwendet. Gegebenenfalls kann diese
10 Funktion auch vom Bindemittel oder von dem polymerisierbaren Monomeren übernommen werden, wenn diese labile Wasserstoffatome besitzen.

Als Bindemittel können eine Vielzahl löslicher organischer
15 Polymerisate Einsatz finden. Als Beispiele seien genannt: Polyamide, Polyvinylester, Polyvinylacetale, Polyvinyläther, Polyacrylsäureester, Polymethacrylsäureester, Polyester, Alkydharze, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polyäthylenoxid, Polydimethylacrylamid, Polyvinylpyrrolidon,
20 Polyvinylmethylformamid, Polyvinylmethylacetamid sowie Mischpolymerisate der Monomeren, die die aufgezählten Homopolymerisate bilden.

Ferner kommen als Bindemittel Naturstoffe oder umgewandelte Naturstoffe in Betracht, z. B. Gelatine, Cellulose-
25 äther und dgl.

Mit besonderem Vorteil werden Bindemittel verwendet, die in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich oder mindestens
30 quellbar sind, da sich Schichten mit solchen Bindemitteln

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

Hoe 78/K 005

- 7 -

- mit den bevorzugten wäßrig-alkalischen Entwicklern entwickeln lassen. Derartige Bindemittel können z. B. die folgenden Gruppen enthalten: $-COOH$, $-PO_3H_2$, $-SO_3H$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2-NH-CO-$ und dgl.. Als Beispiele hierfür
- 5 seien genannt: Maleinatharze, Polymerisate aus N-(p-Tolylsulfonyl)-carbaminsäure-(β -methacryloyloxy-äthyl)-ester und Mischpolymerisate dieser und ähnlicher Monomere mit anderen Monomeren, Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate und Methylmethacrylat-Methacrylsäure-Mischpoly-
- 10 merisate. Vorzugsweise werden Mischpolymerisate aus Methacrylsäure, Alkylmethacrylaten und Methylmethacrylat und/oder Styrol, Acrylnitril u. a. wie sie in den DE-OS 2 064 080 und 2 363 806 beschrieben sind, verwendet.
- 15 Als Schichtträger für mit dem erfindungsgemäßen Gemisch hergestellte Kopiermaterialien sind beispielsweise Aluminium, Stahl, Zink, Kupfer oder Kunststoff-Folien, z. B. aus Polyäthylenterephthalat oder Celluloseacetat, geeignet. Die Trägeroberfläche kann chemisch oder mechanisch
- 20 vorbehandelt werden, um die Haftung der Schicht richtig einzustellen bzw. das Reflexionsvermögen des Trägers im aktinischen Bereich der Kopierschicht herabzusetzen (Lichtschutz).
- 25 Die Herstellung der lichtempfindlichen Materialien unter Verwendung des erfindungsgemäßen Gemischs erfolgt in bekannter Weise. So kann man diese in einem Lösungsmittel aufnehmen und die Lösung bzw. Dispersion durch Gießen, Sprühen Tauchen, Antragen mit Walzen usw. auf den vorge-
- 30 sehenen Träger als Film antragen und anschließend antrocknen.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 8 -

Dicke Schichten (z. B. von 250 μ m und darüber) kann man durch Extrudieren oder Verpressen als selbsttragende Folie herstellen, welche dann auf den Träger laminiert wird.

5

Die Kopierschichten werden in bekannter Weise belichtet und entwickelt. Als Entwickler sind vorzugsweise wäßrig-alkalische Lösungen, z. B. von Alkaliphosphaten, Alkaliboraten, Alkalicarbonaten oder Alkalisilikaten, geeignet, denen ggf. kleine Mengen an Netzmitteln und/oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln zugesetzt werden können. Als Alkalien sind außerdem wäßrige Lösungen aliphatischer Amine geeignet, die in besonderen Fällen abgepuffert sein können.

15

Die erfindungsgemäßen Gemische lassen sich, wie oben erwähnt, für die verschiedensten Anwendungsgebiete einsetzen. Mit besonderem Vorteil werden sie direkt oder in Form eines Trockenresistfilms zur Herstellung von Reservagen, d. h. Ätzschutzschichten bzw. Galvanoreserven, auf metallischen Trägern wie z. B. Kupfer verwendet, das unter anderem zur Herstellung von kopierten Schaltungen, von Tiefdruckformen und von Mehrmetall-Offsetdruckformen verwendet wird.

25

Der Mengenanteil der oben beschriebenen Monoazofarbstoffe in der erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Masse liegt im allgemeinen bei 0,02 bis 3 Gew.-%, bevorzugt bei 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die nichtflüchtigen Bestandteile. Die polymerisierbaren Verbindungen werden

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 9 -

im allgemeinen in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-%,
bezogen auf das Gewicht von Bindemittel und poly-
merisierbarer Verbindung eingesetzt. Der Gehalt der
Masse an Photoinitiatoren liegt gewöhnlich zwischen
5 0,1 und 10 Gew.-% der nichtflüchtigen Bestandteile.

In der folgenden Tabelle I sind Monoazofarbstoffe der
Formel I zusammengestellt, die in erfindungsgemäßen
photopolymerisierbaren Gemischen erprobt wurden. Dabei
10 bedeutet R_1 in den Verbindungen 1 bis 9 die Nitrobenz-
isothiazolylgruppe, in den Verbindungen 10 und 11 die
Nitrobenzthiazolylgruppe. R_5 ist in allen Verbindungen
ein Wasserstoffatom.

15

20

25

30

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 10 -

Tabelle I

Verbindung Nr.	R ₂	R ₃	R ₄	Farbe der Schicht	Extinktion bei $\lambda_{\max}$ für 10 mg Farbstoff je 1000 cm ³ Methyl- äthylketon
5					
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	2-CH ₃	blau	590 nm / 0,667
2	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	2-Cl	tiefblau	593 nm / 0,749
3	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ CN	H	blauviolett	576 nm / 0,822
10 4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCONHCH ₃	"	tiefblau	589 nm / 0,822
5	C ₂ H ₄ COOCH ₃	CH ₂ -CH=CH ₂	2-CH ₃	blau	595 nm / 0,646
6	C ₂ H ₄ OH	CH ₂ -C(CH ₃)=CH ₂	H	blau	593 nm / 0,683
7	C ₂ H ₄ OH	CH ₂ -CH=CH ₂	"	tiefblau	592 nm / 0,959
15 8	C ₂ H ₄ CN	CH ₂ -CH=CH ₂	"	violett	568 nm / 0,581
9	C ₂ H ₄ OH	CH ₂ -CBr=CH ₂	"	blauviolett	583 nm / 0,622
10	C ₂ H ₄ CN	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	"	rot	515 nm / 1,223
20 11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	2-CH ₃	rotviolett	535 nm / 1,350

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 11 -

Die folgenden Beispiele erläutern die Anwendung dieser Farbstoffe in photopolymerisierbaren Gemischen.

Beispiel 1

5 Es wird eine Lösung der folgenden Bestandteile hergestellt:

- | | |
|----|--|
| 10 | 5,6 g des Umsetzungsproduktes aus 1 Mol
2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxy-äthylmethacrylat |
| 15 | 6,5 g eines Terpolymerisats aus Styrol,
n-Hexylmethacrylat und Methacrylsäure
(10 : 60 : 30) mit einer Säurezahl von
ca. 190 |
| 20 | 0,2 g 9-Phenylacridin

0,15 g Triäthylenglykol-dimethacrylat

0,015 g 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon

0,035 g Farbstoff (Verbindungen der Formeln
1 bis 11) |
| 25 | 28 g Butanon-2 |

Die Lösung wird auf eine 25 µm starke biaxial verstreckte und thermofixierte Polyäthylenterephthalatfolie so aufgeschleudert, daß nach dem Trocknen eine 25 µm (30 g/m²)

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 12 -

dicke Schicht erhalten wird. Es wird 2 Minuten bei 100° C
im Trockenschrank nachgetrocknet.

Um die erhaltene Schicht vor Verschmutzung durch Staub .
5 und Beschädigungen zu schützen, wird sie mit einer 25 µm
starken Deckfolie aus Polyäthylen abgedeckt.

Normalerweise wird das Kopiermaterial in der Weise verar-
beitet, daß die Resistschicht nach Abziehen der Deckfolie
10 auf eine Kupferoberfläche laminiert, durch die Trägerfolie
belichtet, die Trägerfolie abgezogen und die nicht gehär-
teten Schichtteile mit einem Entwickler ausgewaschen werden.

Um aber den Ausbleich- und Regenerierungseffekt der Farb-
15 stoffe besser messen zu können, wird wie folgt verfahren:

Eine 20 x 40 mm große Fläche wird aus dem Trockenresist-
material ausgeschnitten; die Deckfolie wird abgezogen
und die Extinktion der unbelichteten Schicht mit Hilfe
20 einer Integrations-Kugel ("Ulbricht-Kugel") in einem
Zeiss-Spektralphotometer DM R - 21 gemessen. Die Meßwerte
sind in Spalte 2 der Tabelle II angegeben, in Spalte 1
stehen die gegenüber dem reinen Farbstoff geringfügig
verschobenen Absorptionsmaxima.

25

Eine gleichzeitig ausgeschnittene Probe wird unter einer
5 kW MH-Lampe der Firma Staub, Neu-Isenburg, 16 Sekunden
ohne Vorlage belichtet, wobei es wegen der geringen
Absorption von Träger- und Deckfolie unerheblich ist,
30 durch welche Folie belichtet wird.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 13 -

Für den Transport vom Belichtungsgerät bis zur Messung wurden 4 Minuten angesetzt. Dann wurde die Deckfolie abgezogen und nach weiteren 2 Minuten die Extinktion gemessen (Spalte 3 in Tabelle II).

5

Nach 1 Stunde wurde erneut die Extinktion gemessen (Spalte 4).

Der gleiche Vorgang wurde nach 60 Stunden wiederholt
10 (Spalte 5). Nach etwa 10 Tagen werden wieder fast 100 %
der ursprünglichen Farbdichte erreicht.

15

20

25

30

0003804

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 14 -

Tabelle II

	Farbstoff Nr. und λ_{max} der photopolyme- risierbaren Schicht	Extinktion unbelichtet (y)	Probe belichtet Extinktion nach Stunden			$\frac{x}{y} \cdot 100$	Anstieg der Extinktion von 0,1 bis 60 Stunden
			0,1	1	60		
			(X)				
5	1: 597 nm	0,590	0,36	0,48	0,48	81,35 %	0,120
	2: 595 nm	0,608	0,41	0,54	0,58	95,4 %	0,170
	3: 585 nm	0,642	0,39	0,549	0,575	89,56 %	0,185
	4: 595 nm	0,694	0,469	0,588	0,595	85,75 %	0,126
10	5: 605 nm	0,631	0,398	0,47	0,49	77,7 %	0,092
	6: 596 nm	0,560	0,328	0,45	0,47	83,9 %	0,142
	7: 600 nm	0,886	0,610	0,773	0,780	88,0 %	0,170
	8: 575 nm	0,508	0,202	0,410	0,452	88,9 %	0,250
	9: 580 nm	0,511	0,309	0,440	0,442	86,5 %	0,133
15	10: 525 nm	0,805	0,477	0,670	0,735	91,3 %	0,258
	11: 545 nm	0,949	0,590	0,725	0,810	85,2 %	0,220

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 15 -

Beispiel 2

Eine Lösung der folgenden Bestandteile wird hergestellt:

5	115	g einer 33 %igen Lösung von Poly-Methylmethacrylat/Methacrylsäure (82 : 18) in Butanon-2 mit einer Säurezahl von ca. 115
10	39,2	g Trimethyloläthantriacyrat
	0,7	g 9-Phenylacridin
15	0,7	g 4-Dimethylamino-4'-methyl-dibenzal-aceton
	0,14	g Farbstoff
	42	g Glykolmonoäthyläther
20	14	g n-Butylacetat

Als Farbstoffe werden die Verbindungen der Formeln 3, 7 und 11 verwendet.

25 Die einzelnen Lösungen, die die Farbstoffe enthalten, werden wie in Beispiel 1 beschrieben verarbeitet.

Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle III.

0003804

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 16 -

Tabelle III

5

Farbstoff Nr. und λ max der photopolyme- risierbaren Schicht	Extinktion unbelichtet (y)	Probe belichtet Extinktion nach Stunden			$\frac{x}{y} \cdot 100$	Anstieg der Extinktion von 0,1 bis 60 Stunden
		0,1	1	60		
		(X)				
3: 580 nm	0,503	0,261	0,37	0,38	75,5 %	0,119
7: 597 nm	0,650	0,381	0,471	0,475	73,0 %	0,094
11: 545 nm	0,893	0,568	0,72	0,73	81,7 %	0,162

10

16

15

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K U L L E Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 78/K 005

- 2 -

2. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff eine Verbindung
der Formel I ist, worin

5 R_2 und R_3 Alkyl- oder Alkenylreste bedeuten, die
 durch Hydroxy-, Alkoxy-, Cyano-, Acyloxy-,
 Alkoxycarbonyl-, Alkylaminocarbonyloxy-
 gruppen oder Halogenatome substituiert sind.

10 3. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 1,0 Gew.-% einer
 Verbindung der Formel I, bezogen auf das Gewicht der
 nichtflüchtigen Bestandteile, enthält.

15 4. Photopolymerisierbares Gemisch nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß es als feste photopolymeri-
 sierbare Schicht auf einem Schichtträger vorliegt.

42

20

25

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

Hoe 78/K 005

- 1 -

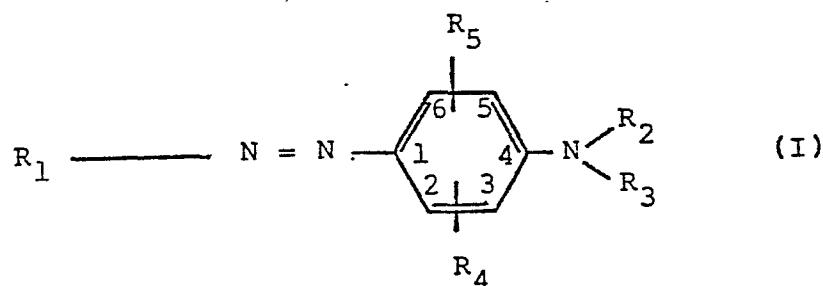
Wiesbaden-Biebrich

2. Februar 1979

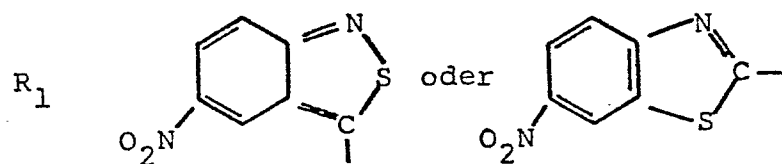
WLK-Dr.N.-ur

Patentansprüche

1. Photopolymerisierbares Gemisch, das eine zur
Additionspolymerisation befähigte Verbindung mit min-
destens zwei endständigen äthylenisch ungesättigten
Gruppen und einem Siedepunkt oberhalb 100° C, ein poly-
meres Bindemittel, einen Photoinitiator und einen Farb-
stoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff
ein Monoazofarbstoff der Formel I



ist, worin



R_2 und R_3 gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Alkenylreste und

R_4 und R_5 Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxygruppen

bedeuten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003804

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 0447

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A - 1 669 723 (BASF)</u> * Seite 2, Absätze 2,4; Seite 3, Absätze 3,4; Ansprüche *	1,3,4	G 03 F 7/10 G 03 C 1/68// G 03 F 3/10 7/12 G 03 C 1/733 7/02
	--		
	<u>FR - A - 2 231 034 (NIPPON PAINT)</u> * Seite 3, Zeilen 1-22; Seite 29; Tabelle II; Ansprüche 1,2,5 *	1,2	
	--		
	<u>US - A - 3 130 050 (A.K. SCHWERIN)</u> * Spalte 4, Zeilen 25-35; Anspruch 1 *	1,3,4	
	--		
	<u>FR - A - 2 313 495 (HOECHST)</u> * Ansprüche * & DE - A - 2 524 481	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²) G 03 F 7/02 G 03 C 1/68 G 03 F 3/10 7/12 G 03 C 1/72 7/02 C 09 B 62/44
	--		
	COLOUR INDEX, 3. Auflage, 1971, Band 4, The Society of Dyers and Colourists, Bradford, * Seite 4013 *	1	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	31-05-1979	PHILOSOPH	